

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/004600

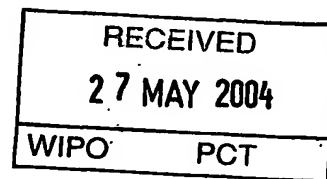
31.3.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   5 月 1 5 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 3 7 9 3 1  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 1 3 7 9 3 1 ]



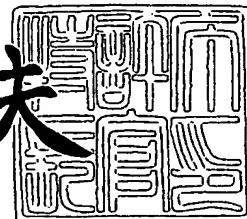
出 願 人            株式会社クラレ  
Applicant(s):

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   5 月 1 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 4 0 2 0 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 K02320AP00

【提出日】 平成15年 5月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 29/04

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

    【氏名】 谷本 征司

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

    【氏名】 藤原 直樹

【特許出願人】

    【識別番号】 000001085

    【氏名又は名称】 株式会社クラレ

    【代表者】 和久井 康明

    【電話番号】 03-3277-3182

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 008198

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 (メタ) アクリル樹脂系エマルジョンおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 けん化度70モル%以上のビニルアルコール系重合体を分散剤とし、アクリル酸エステル系単量体単位およびメタクリル酸エステル系単量体単位から選ばれる少なくとも一種の単量体単位からなる重合体を分散質とし、エマルジョン粒子径分布幅を示す【尺度a】が0.1以上である(メタ)アクリル樹脂系エマルジョン。

【請求項2】 マロン式機械的安定性測定装置により20℃、荷重0.5 kg/cm<sup>2</sup>、1000 rpmの条件で10分間試験を行った後、60メッシュのステンレス製金網でろ過したときのろ過残渣がエマルジョンの固形分に対して0.5重量%以下である請求項1記載の(メタ)アクリル樹脂系エマルジョン。

【請求項3】 20℃において製膜して得た厚さ500 μmの皮膜を、1Nの水酸化ナトリウム水溶液に20℃で24時間浸漬したときの該皮膜の溶出率が10%以下である請求項1記載の(メタ)アクリル樹脂系エマルジョン。

【請求項4】 けん化度70モル%以上のビニルアルコール系重合体が、分子内に炭素数4以下のα-オレフィン単位を1~20モル%含有するビニルアルコール系重合体である請求項1~3のいずれかに記載の(メタ)アクリル樹脂系エマルジョン。

【請求項5】 α-オレフィン単位がエチレン単位である請求項4記載の(メタ)アクリル樹脂系エマルジョン。

【請求項6】 けん化度70モル%以上のビニルアルコール系重合体が、1,2-グリコール結合を1.9モル%以上含有するビニルアルコール系重合体である請求項1~3のいずれかに記載の(メタ)アクリル樹脂系エマルジョン。

【請求項7】 分子内に炭素数4以下のα-オレフィン単位を1~20モル%含有するビニルアルコール系重合体が、オレフィン単位の含有量をXモル%とするとき、1,2-グリコール結合を(1.7-X/40)~4モル%含有するビニルアルコール系重合体である請求項4または5記載の(メタ)アクリル樹脂系エマルジョン。

【請求項 8】 けん化度 7 0 モル%以上のビニルアルコール系重合体を分散剤とし、過酸化物と還元剤からなるレドックス系重合開始剤を用い、アクリル酸エステル系単量体およびメタクリル酸エステル系単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体を乳化（共）重合する際に、（１）鉄化合物、（２）前記単量体および、（３）前記ビニルアルコール系重合体、を初期に仕込み、前記過酸化物を重合系中に連続的または断続的に添加して乳化（共）重合して、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の（メタ）アクリル樹脂系エマルジョンを製造する方法。

【請求項 9】 さらに連鎖移動剤を重合初期に仕込むことを特徴とする請求項 8 記載の（メタ）アクリル樹脂系エマルジョンの製造方法。

【請求項 1 0】 還元剤を重合初期に系中に仕込む請求項 8 または 9 記載の（メタ）アクリル樹脂系エマルジョンの製造方法。

【請求項 1 1】 過酸化物の使用量が単量体 1 0 0 重量部に対して、純分で 0 . 0 1 ～ 1 重量部である請求項 8 ～ 1 0 のいずれかに記載の（メタ）アクリル樹脂系エマルジョンの製造方法。

【請求項 1 2】 還元剤が、L（+）酒石酸および／または L（+）酒石酸ナトリウムである請求項 8 ～ 1 1 のいずれかに記載の（メタ）アクリル樹脂系エマルジョンの製造方法。

【請求項 1 3】 鉄化合物の使用量が全単量体に対して 1 ～ 5 0 p p m である請求項 8 ～ 1 2 のいずれかに記載の（メタ）アクリル樹脂系エマルジョンの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0 0 0 1】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、ビニルアルコール系重合体を分散剤とし、（メタ）アクリル酸エステル系単量体を乳化（共）重合して得た（メタ）アクリル樹脂系エマルジョンおよびその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、機械的安定性、皮膜透明性、皮膜強度、耐アルカリ性に優れる（メタ）アクリル樹脂系エマルジョン、および乳化（共）重合の安定性、重合の操作性に顕著に優れる該（メタ）アクリル樹脂系エマルジョンの製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、（メタ）アクリル酸エステル系単量体を乳化重合したエマルジョンは塗料、紙加工および繊維加工などの分野で広く用いられている。これらの単量体の乳化重合においては、乳化重合の安定性の観点から通常、アニオン系またはノニオン系界面活性剤が安定剤として用いられる。しかし、界面活性剤を安定剤として用いるエマルジョンは機械的安定性に乏しいという欠点があり、セメント、モルタル等の混和剤などの高い機械的安定性が必要とされる用途には使用し得なかった。

上記問題点を解決する目的で、重合度500以下、好ましくは300以下のポリビニルアルコール（PVA）を保護コロイドとする、あるいはPVAおよび連鎖移動剤の存在下に乳化重合するといった手法が提案（特許文献1、特許文献2）され、エマルジョンの機械的安定性の改善が試みられた。しかしながら、このようなPVAを使用したのでは、PVAを保護コロイドとする特長が十分に発現せず、機械的安定性を完全に満足できず、また、エマルジョン皮膜の強度にも劣るという欠点があった。また、メルカプト基を有するPVA系重合体を乳化分散安定剤に用いることが提案（特許文献3、特許文献4、特許文献5）されている。この場合、通常用いられる開始剤、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素の単独あるいはこれら過酸化物と各種還元剤とを組合せたレドックス開始剤等では、該PVA系重合体へのグラフト効率が低く、十分実用的な安定性の確保が難しいという問題があり、また、該PVA系重合体のメルカプト基とのレドックス反応によってのみラジカルを発生する臭素酸カリウム等の開始剤では、重合安定性の向上は認められるが、PVA系重合体のメルカプト基が消費された時点で、いわゆるDead-Endとなり重合のコントロール及び完結が難しいという問題点があった。重合を開始して以降、熟成を開始するまでの間にポリビニルアルコールを添加してエマルジョンを製造する方法が開示（特許文献6）されているが、この方法では、乳化重合を開始させるときに乳化剤を使用しているために、各種用途に使用する場合に乳化剤がマイグレーションを起こし、物性に悪影響を及ぼすという問題があった。（メタ）アクリル酸エステル系単

量体、ジエン系単量体等の単量体及び水溶性高分子の保護コロイドを連続的または断続的に添加して重合する方法が提案（特許文献7）され、機械的安定性等が改善されている。しかしながら該手法は、各種単量体、保護コロイド、重合開始剤など多くの物質を重合系中に添加する必要があり、重合の操作性に劣るばかりでなく、不均一系である乳化重合においては、攪拌翼の形状、攪拌速度、重合スケール（重合槽の容量）など種々の因子に大きく影響され、再現性良くエマルジョンを得ることが難しいという欠点があった。また、アクリル酸エステル系単量体をPVAの存在下に粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 以下に乳化分散し、重合させる方法が提案（特許文献8）され、重合安定性などが改善されている。しかし、該手法では、ホモミキサーなど強制乳化装置が必須となり、また重合中、水相の酸素濃度を $0.3\text{ppm}$ 以下に抑えるという厳しい条件下での重合が必要とされるなど、汎用的に用いることは困難である。

以上の様に、これまで、PVA系重合体を保護コロイドとした（メタ）アクリル酸エステル系樹脂エマルジョンの提案が各種なされているが、乳化重合の安定性、重合の操作性を完全に満足し、得られるエマルジョンの皮膜強度、耐アルカリ性、機械的安定性等の物性にも優れ、汎用的に使用可能なものは見られないのが現状であった。

### 【0003】

#### 【特許文献1】

特開平4-185606号公報（特許請求の範囲）

#### 【特許文献2】

特開平4-185607号公報（特許請求の範囲）

#### 【特許文献3】

特開昭60-197229号公報（特許請求の範囲）

#### 【特許文献4】

特開平6-128443号公報（特許請求の範囲）

#### 【特許文献5】

特開平7-278212号公報（特許請求の範囲）

#### 【特許文献6】

特開平 8-245706 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 7】

特開平 11-335490 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 8】

特開 2000-256424 号公報 (特許請求の範囲)

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、エマルジョンの皮膜強度、耐アルカリ性、機械的安定性および皮膜透明性に優れる (メタ) アクリル系樹脂エマルジョン、さらには乳化 (共) 重合の安定性、重合の操作性に顕著に優れる該エマルジョンの製造方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の実情に鑑み、鋭意検討した結果、けん化度 70 モル%以上の PVA 系重合体を分散剤とし、アクリル酸エステル系単量体単位およびメタクリル酸エステル系単量体単位から選ばれる少なくとも一種の単量体単位からなる重合体を分散質とし、エマルジョン粒子径分布幅を示す [尺度 a] が 0.1 以上である (メタ) アクリル樹脂系エマルジョンが、上記課題を解決するものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の (メタ) アクリル樹脂系エマルジョンは、エマルジョン粒子径分布幅を示す [尺度 a] が 0.1 以上であることが必須である。好適には 0.3 以上、さらに好適には 0.5 以上、最適には 0.6 以上である。該 [尺度 a] が 0.1 未満の場合、エマルジョンの粒子径分布幅が広くなり、皮膜の透明性、エマルジョンの機械的安定性が低下する。ここでエマルジョンの機械的安定性とはエマルジョンの剪断安定性を意味し、剪断下、とくに高剪断下においてエマルジョン粒子が析出することがないか、またはエマルジョン粒子の析出が少ないことを意味する。

〔尺度 a〕は、動的光散乱法によりエマルジョンの粒子径分布を測定したときの、粒子径および散乱強度から算出される。具体的には、X軸にエマルジョン粒子径を、Y軸に散乱強度の積算値をプロットし、最小二乗法によりXとYの一次式を求め、得られた一次式の傾きを示す係数を〔尺度 a〕とする。得られた一次式の傾きが大きいほど、粒子径分布幅が小さいことを示す。

#### 【0007】

本発明の（メタ）アクリル樹脂系エマルジョンは次の様な方法により好適に得られる。

まず分散剤として用いられるけん化度70モル%以上のビニルアルコール系重合体（以下、PVA系重合体と略記することがある）の製造方法としては特に制限はなく、公知の方法によりビニルエステルを重合し、けん化することにより得ることができる。

#### 【0008】

ここで、ビニルエステルとしては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどが挙げられるが、酢酸ビニルが好ましく用いられる。

#### 【0009】

本発明において、PVA系重合体として、分子内に炭素数4以下の $\alpha$ -オレフィン単位を1～20モル%含有するビニルアルコール系重合体（ $\alpha$ -オレフィン変性PVAと略記することがある）を用いることは好ましい態様のひとつである。該PVAを用いることで（メタ）アクリル樹脂系エマルジョンの耐アルカリ性が向上する。 $\alpha$ -オレフィン変性PVAは、ビニルエステルと炭素数4以下の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体をけん化することにより得ることができる。ここで炭素数4以下の $\alpha$ -オレフィン単位としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン単位が挙げられるが、エチレン単位が好ましく用いられる。

エチレン単位を代表とする $\alpha$ -オレフィン単位の含有量は、1～20モル%であることが好適であり、より好ましくは1.5モル%以上、さらに好ましくは2モル%以上であり、また好ましくは15モル%以下、さらに好ましくは12モル%以下である。エチレン単位を代表とする $\alpha$ -オレフィン単位がこの範囲にある



時、耐アルカリ性により優れる（メタ）アクリル樹脂系エマルジョンが得られる。

#### 【0010】

また、 $\alpha$ -オレフィン単位を1～20モル%含有するビニルアルコール系重合体としては、 $\alpha$ -オレフィン単位をXモル%とするとき、1, 2-グリコール結合を $(1.7 - X/40)$ モル%以上有するビニルアルコール系重合体も本発明の好ましい態様の一つであり、この重合体を使用することにより、乳化重合時の安定性がより向上する。

この重合体の製法としては、例えば、1, 2-グリコール結合量が上記の範囲内の値になるように、ビニレンカーボネートをビニルエステルおよびエチレンと共重合した後、けん化する方法、エチレンとビニルエステル系単量体を共重合する際に、重合温度を通常条件より高い温度、例えば75～200℃として加圧下に重合した後、けん化する方法などが挙げられる。後者の方法において、重合温度は特に制限されないが、通常95～190℃、好ましくは100～160℃である。

#### 【0011】

この場合、1, 2-グリコール結合の含有量は、 $(1.7 - X/40)$ モル%以上であることが好ましく、より好ましくは $(1.75 - X/40)$ モル%以上、さらに好ましくは $(1.8 - X/40)$ モル%以上であり、最適には $(1.9 - x/40)$ モル%以上である。また、1, 2-グリコール結合の含有量は4モル%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3.5モル%以下、最適には3.2モル%以下である。ここで1, 2-グリコール結合の含有量はNMRスペクトルの解析から求められる。

#### 【0012】

さらに、本発明においては、PVA系重合体として、1, 2-グリコール結合を1.9モル%以上有するビニルアルコール系重合体（高1, 2-グリコール結合含有PVAと略記することがある）を用いることも好ましい態様のひとつである。該PVAを用いることで乳化重合時の安定性が向上する。

高1, 2-グリコール結合含有PVAの製造方法としては特に制限はなく、公

知の方法が使用可能である。一例として、1, 2-グリコール結合量が上記の範囲内の値になるようにビニレンカーボネートをビニルエステルと共重合する方法、ビニルエステルの重合温度を通常条件より高い温度、例えば75~200℃として加圧下に重合する方法などが挙げられる。後者の方法においては、重合温度は95~190℃であることが好ましく、100~180℃であることが特に好ましい。また加圧条件としては、重合系が沸点以下になるように選択することが重要であり、好適には0.2 MPa以上、さらに好適には0.3 MPa以上である。また上限は5 MPa以下が好適であり、さらに3 MPa以下がより好適である。上記の重合はラジカル重合開始剤の存在下、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などいずれの方法でも行うことができるが、溶液重合、とくにメタノールを溶媒とする溶液重合法が好適である。このようにして得られたビニルエステル重合体を通常の方法によりけん化することにより高1, 2-グリコール結合含有ビニルアルコール系重合体を得られる。ビニルアルコール系重合体の1, 2-グリコール結合の含有量は1.9モル%以上であることが好適であり、より好ましくは1.95モル%以上、さらに好ましくは2.0モル%以上、最適には2.1モル%以上である。また、1, 2-グリコール結合の含有量は4モル%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3.5モル%以下、最適には3.2モル%以下である。ここで、1, 2-グリコール結合の含有量はNMRスペクトルの解析から求められる。

#### 【0013】

また、該PVA系重合体は本発明の効果を損なわない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合したものでも良い。このようなエチレン性不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、(無水)マレイン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム

、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類が挙げられる。

また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物の存在下で、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体を重合し、それをけん化することによって得られる末端変性物を用いることもできる。

#### 【0014】

本発明において分散剤として用いられるPVA系重合体の重合度（粘度平均重合度）は特に制限されないが、通常100～3000、好ましくは200～2500、より好ましくは250～2000である。重合度が上記範囲にある場合、重合安定性がより向上する。

#### 【0015】

PVA系重合体のけん化度は、70モル%以上であることが必要である。好ましくは75モル%～97モル%、より好ましくは80～95モル%である。けん化度が70モル%未満の場合、PVA系重合体本来の性質である水溶性が低下する懸念が生じる。

#### 【0016】

また、分散剤として用いられる該PVA系重合体の使用量は特に制限されないが、用いる単量体100重量部に対して、1～20重量部、好ましくは2～15重量部、より好ましくは2.5～10重量部である。該PVA系重合体の使用量が1重量部未満であると、重合安定性が低下する恐れがあり、一方、20重量部を越える場合には得られる水性エマルジョンの粘度が高くなり、高濃度のエマルジョンを得にくい場合がある。

#### 【0017】

本発明において、（メタ）アクリル樹脂系エマルジョンの分散質を構成する重合体は、アクリル酸エステル系単量体およびメタクリル酸エステル系単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体を（共）重合したものである。該単量体としてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オク

タデシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*i*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類などが挙げられる。

#### 【0018】

また、上記分散質を構成する重合体は、本発明の効果を損なわない範囲で共重合可能な他の単量体を共重合したものでも構わない。このような単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン、塩化ビニル、フッ化ビニル、ビニリデンクロリド、ビニリデンフルオリドなどのハロゲン化オレフィン、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどのビニルエステル系単量体、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基含有単量体、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレートなどの多官能性単量体、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-メチルスチレンスルホン酸およびそのナトリウム塩またはカリウム塩等のスチレン系単量体、またブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン系単量体などが挙げられる。これら他の単量体の使用量は全単量体に対し30重量%以下が好ましく、さらには20重量%以下が好ましい。

#### 【0019】

本発明の製造方法では、重合初期に、鉄化合物を、特にその全量を添加することが、乳化重合の操作性をより優れたものにし、さらに本発明の目的とする  $\alpha$  が尺度0.1以上の水性エマルジョンを得る上で好適である。鉄化合物としては特に制限されないが、塩化第一鉄、硫酸第一鉄、塩化第二鉄、硝酸第二鉄および硫酸第二鉄から選ばれる少なくとも1種の鉄化合物が好ましく用いられ、中でも塩化第一鉄および硫酸第一鉄が特に好ましく用いられる。

#### 【0020】

鉄化合物の使用量は特に制限されないが、通常使用する全単量体に対して1～50ppm、より好ましくは5～30ppmである。鉄化合物の使用量がこの範囲内にあるとき、重合の操作性が良好である。鉄化合物は重合初期に系中に仕込

んで用いる。

#### 【0021】

本発明の製造方法では、過酸化物と還元剤からなるレドックス系重合開始剤を用いる。過酸化物としては特に制限されないが、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムおよびt-ブチルヒドロパーオキシドなどが用いられ、特に過酸化水素が好ましく用いられる。過酸化物は、連続的または断続的に添加することが必要である。連続的または断続的に添加することにより、重合をコントロールすることが可能となる。

#### 【0022】

過酸化物として過酸化水素が用いられる場合、過酸化水素の0.1～5重量%水溶液、好ましくは0.2～3重量%水溶液、さらに好ましくは0.25～2重量%水溶液を用いることにより、重合の操作性が向上する。また、単量体100重量部に対して、過酸化水素を純分で0.01～1重量部用いた場合、重合の安定性が向上する。

#### 【0023】

また、過酸化物として過酸化水素が用いられる場合、還元剤としては、酒石酸、L-アスコルビン酸、ロンガリットまたはこれらの金属塩が好適に用いられる。また、過酸化物として過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが用いられる場合、還元剤としては、亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウムが好適に用いられる。還元剤の添加方法は特に制限されないが、重合初期に全量を添加する方法が、操作性の観点から好適である。

還元剤の使用量は特に限定されないが、通常、重合開始剤（過酸化物）に対して、0.05～3当量、好ましくは0.1～2当量、より好ましくは0.3～1.5当量である。

上記還元剤のうち、酒石酸系が好ましく用いられ、詳しくは酒石酸および／またはその金属塩である。酒石酸としては右旋性のL(+)酒石酸、左旋性のD(-)酒石酸、これら対掌体のラセミ化合物であるDL酒石酸があり、特に制限されないが、これらの中でもL(+)酒石酸を用いた場合、乳化重合コントロール性が顕著に良好であり、好ましく用いられる。また、酒石酸の金属塩を用いるこ

とも可能であり、金属の種類は特に制限されないが、酒石酸ナトリウムが好適に用いられる。中でもL(+)酒石酸ナトリウムが好ましく用いられる。L(+)酒石酸ナトリウムを用いた場合、重合の操作性が最適となる。

#### 【0024】

また、本発明の製造方法では、鉄化合物、単量体、PVA系重合体を重合初期に仕込むことが重要である。特にそれらの全量を重合初期に仕込むことが好適である。該手法をとることにより、重合の操作性が向上するのみならず、乳化重合の安定性が顕著に向上する。なお、ここで重合初期とは、重合開始直前または直後をいう。

本発明の製造方法においては、重合初期に連鎖移動剤を添加することで、さらに重合安定性を向上させることが可能となる。連鎖移動剤としては、乳化重合時に連鎖移動をおこす化合物であれば特に制限されないが、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類、2-メルカプトエタノール、3-メルカプトプロピオン酸、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、2-エチルヘキシルチオグリコレート、チオグリコール酸オクチル等のメルカプタン類などが挙げられる。このうちメルカプタン系の連鎖移動剤が好適である。

#### 【0025】

連鎖移動剤の添加量は特に制限されないが、全単量体100重量部に対して、0.01～50重量部、好ましくは0.1～30重量部である。

#### 【0026】

本発明では、エマルジョンの固形分濃度は特に制限されないが、通常、20～70重量%、好ましくは30～65重量%、さらに好ましくは40～60重量%である。固形分濃度が20重量%未満の場合、エマルジョンの放置安定性が低下し、2相に分離する恐れがあり、70重量%を越える場合、重合時の安定性が低

下する懸念が生じる。

#### 【0027】

本発明の（メタ）アクリル樹脂系エマルジョンは、マロン式機械的安定性測定装置により20℃、荷重0.5kg/cm<sup>2</sup>、1000rpmの条件で10分間試験を行った後、60メッシュ（ASTM式標準フルイ）ステンレス製金網でろ過したときのろ過残渣がエマルジョンの固形分に対して0.5重量%以下であることが好適である。好ましくは0.3重量%以下であり、さらに好ましくは0.2重量%以下であり、最も好ましくは0.1重量%以下である。ろ過残渣が前記範囲にある時、エマルジョンは機械的安定性が良好であると言える。このようなエマルジョンは上記したとおりの方法により、好適に得られる。

#### 【0028】

また、本発明で得られる（メタ）アクリル樹脂系エマルジョンは、該エマルジョンを20℃において、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に製膜して得た厚さ500μmの皮膜を、1Nの水酸化ナトリウム水溶液に20℃で24時間浸漬したときの該皮膜の溶出率が10%以下であることが好適であり、より好ましくは8%以下であり、さらに好ましくは7%以下である。また、該皮膜の膨潤率は30%以下であることが好適であり、より好ましくは25%以下であり、さらに好ましくは20%以下である。皮膜の溶出率および膨潤率が前記範囲にあるとき、耐アルカリ性に優れた皮膜を形成するエマルジョンであると言える。溶出率、膨潤率の測定法は後述する。

#### 【0029】

上記の方法で得られるエマルジョンはそのまま用いることができるが、必要があれば、本発明の効果を損なわない範囲で、従来公知の各種エマルジョンを添加して用いることができる。また、本発明により得られるエマルジョンには、通常使用される添加剤を添加することができる。この添加剤の例としては、有機溶剤類（トルエン、キシレン等の芳香族類、アルコール類、ケトン類、エステル類、含ハロゲン系溶剤類等）、可塑剤、沈殿防止剤、増粘剤、流動性改良剤、防腐剤、防錆剤、消泡剤、充填剤、湿潤剤、着色剤等が挙げられる。

#### 【0030】

本発明の製造方法により得られるエマルジョンは、皮膜強度、機械的安定性に優れ、さらには耐アルカリ性に優れるため、塗料、水硬性物質の混和剤、打継ぎ材、各種接着剤、含浸紙用、不織製品用のバインダー、塗料、紙加工および繊維加工、コーティング剤などの分野で好適に用いられる。

### 【0031】

#### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって何等限定されるものではない。なお、実施例中、「部」および「%」はいずれも重量基準を意味する。

### 【0032】

#### 実施例 1

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた 2 リットルガラス製重合容器に、イオン交換水 750 g、PVA-1 {重合度 500、けん化度 88 モル%、(株)クラレ製 PVA-205} 40 g を仕込み、95℃で完全に溶解した。60℃に冷却後、メタクリル酸メチル 266 g、アクリル酸ブチル 266 g を仕込み、120 rpm で攪拌しながら窒素置換を行った。その後、塩化第一鉄 0.0058 g、L (+) 酒石酸ナトリウム (TAS) の 10% 水溶液 25 g を添加した。次に、過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) の 0.5% 水溶液 100 g を 3 時間かけて添加し、乳化重合を行った。過酸化水素の添加開始から 5 分後に発熱が見られ、乳化重合の開始を確認した。その後、外温を 50～55℃に保って重合を進めたところ、重合温度は 58～62℃で推移し、操作性良く重合が進行した。過酸化水素水溶液の添加終了後、1 時間熟成し、重合反応を完結したのち冷却した。その結果、固形分濃度 39.8% のエマルジョンを得た。

得られたエマルジョンの評価を以下の方法により実施した。その結果を表 1 に示す。

### 【0033】

#### (エマルジョンの評価)

#### (1) 重合操作性

重合開始からの重合温度の推移を測定し、重合熱による温度上昇の程度を観察



し、重合のコントロールが容易か否かで判断した。重合推移温度の幅が小さいほど重合のコントロールが容易であることを示す。

## (2) 乳化重合安定性の評価

得られたエマルジョンを、60メッシュ（ASTM式標準フルイ）のステンレス製金網を用いてろ過した。ろ過後、金網上の残渣を採取し、重量を測定した。エマルジョン（固形分）1kgあたりの残渣量を表1に示す。

## (3) 皮膜強度

得られたエマルジョンを20℃、65%RH下で、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に流延し、7日間乾燥させて厚さ500μmの皮膜を得た。得られた皮膜を20℃、60%RH下で1週間調湿したのち、皮膜の引張り強度（引張り速度：5cm/min）を測定した。

## 【0034】

## (4) 耐アルカリ性

得られたエマルジョンを20℃、65%RH下で、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に流延し、7日間乾燥させて厚さ500μmの乾燥皮膜を得た。この皮膜を直径2.5cmに打ち抜き、それを試料として1N水酸化ナトリウム水溶液中に20℃で24時間浸漬した場合の、皮膜の溶出率および膨潤率を求めた。

溶出率（%）： $\{1 - (\text{浸漬後の皮膜絶乾重量} / \text{浸漬前の皮膜絶乾重量})\} \times 100$

膨潤率（%）： $\{(\text{浸漬後の皮膜吸水重量} / \text{浸漬前の皮膜絶乾重量}) - 1\} \times 100$

\* 浸漬前の皮膜絶乾重量；浸漬前の皮膜重量（含水）－{浸漬前の皮膜重量（含水）× 皮膜含水率（%）／100}

\* 皮膜含水率；皮膜（20℃で1N水酸化ナトリウム水溶液に浸漬するサンプルとは別のサンプル）を、105℃、4時間で絶乾し、皮膜の含水率をあらかじめ求める。

\* 浸漬後の皮膜絶乾重量；浸漬後の皮膜を105℃、4時間で絶乾した重量。

\* 浸漬後の皮膜吸水重量；浸漬後の皮膜を1N水酸化ナトリウム水溶液中から引

き上げた後、皮膜についた水分をガーゼで拭き取り秤量した。

#### 【0035】

##### (5) 機械的安定性

得られたエマルジョンを、マロン式機械的安定性測定機を用い、20℃、荷重0.5kg/cm<sup>2</sup>、1000rpmの条件で10分間試験を行った後、60メッシュ（ASTM式標準フルイ）ステンレス製金網を用いてろ過し、水性エマルジョンの固形分重量に対するろ過残渣重量の割合（％）を測定した。ろ過残渣重量の割合が少ないほど機械的安定性が優れていることを示す。

なお、固形分濃度およびろ過残渣重量の測定は次のとおりである。

##### 固形分濃度測定法

得られたエマルジョン約3gをアルミ皿にとり、精秤後、105℃の乾燥機で24時間乾燥し、水分を揮発させた。その後の乾燥物の重量を測定し、重量比から固形分濃度を算出した。

##### ろ過残渣重量の測定法

ろ過残渣を105℃の乾燥機で24時間乾燥し、水分を揮発させ、乾燥物の重量をろ過残渣重量とした。

#### 【0036】

##### (6) 皮膜透明性

エマルジョンを20℃でキャスト製膜して得た厚さ500μmの皮膜を観察し、その透明性を評価した。評価結果を、○ほぼ透明、△やや白濁、×完全に白濁、で示す。

##### (7) エマルジョンの粒子径分布（尺度a）

得られたエマルジョンを0.05％の濃度に希釈し、動的光散乱法により、平均粒子径および散乱強度の測定を行った（大塚電子（株）製；レーザーゼータ電位計ELS-8000）。得られた散乱強度を用い、本文中に記載の方法により、粒子径分布幅を示す尺度aを求めた。

#### 【0037】

##### 比較例1

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた2リ

ットルガラス製重合容器に、イオン交換水を750 g、PVA-1を40 g仕込み、95℃で完全に溶解した。次に窒素置換を行い、120 rpmで攪拌しながら、60℃に調整した後、塩化第一鉄0.0058 g、L(+ )酒石酸ナトリウムの10%水溶液25 gを添加した。その後、メタクリル酸メチル266 gとアクリル酸ブチル266 gの混合液を滴下ロートから2時間目標で連続的に添加し、併せて0.5%過酸化水素水溶液100 gを3時間目標で連続的に添加を開始した。外温を55℃に保って重合を行っていたところ、1時間後、重合系がゲル化したため、試験を中止した。

#### 【0038】

##### 比較例 2

実施例 1 において塩化第一鉄を用いなかった他は、実施例 1 と同様の仕込みで過酸化水素水溶液の添加を開始した。過酸化水素の添加開始から15分後に発熱、乳化重合が開始したため、外温を50℃に調整し、過酸化水素の添加を続けたところ、重合温度が65℃に達したため、過酸化水素の添加を中断した。しかし、発熱は止まらず、重合温度が70℃に達したため、重合のコントロールが出来ないと判断し、試験を中止した。

#### 【0039】

##### 実施例 2

実施例 1 において、さらにn-ドデシルメルカプタンを2.6 g重合初期に仕込んだ他は、実施例 1 と同様に乳化重合を行った。得られた水性エマルジョンの評価を併せて表 1 に示す。

#### 【0040】

##### 比較例 3

比較例 1 において、さらにn-ドデシルメルカプタンを2.6 g重合初期に仕込んだ他は、比較例 1 と同様に乳化重合を試みた。しかし、重合開始1時間30分後に重合系がゲル化し、試験を中止した。

#### 【0041】

##### 比較例 4

比較例 2 において、さらにn-ドデシルメルカプタンを2.6 g重合初期に仕

込んだ他は、比較例 2 と同様に乳化重合を試みた。しかし、比較例 2 と同様、発熱をコントロールすることが不可能であり、試験を中止した。

#### 【0042】

##### 実施例 3

実施例 2 において PVA-1 の代わりに、PVA-2 {重合度 1000、けん化度 88 モル%、(株)クラレ製 PVA-210} を用いた他は、実施例 2 と同様に乳化重合を行った。得られた水性エマルジョンの評価を併せて表 1 に示す。

#### 【0043】

##### 比較例 5

比較例 3 において PVA-1 の代わりに、PVA-2 を用いた他は、比較例 3 と同様に乳化重合を試みた。しかし、重合開始 1 時間 40 分後に重合系がゲル化し、試験を中止した。

#### 【0044】

##### 実施例 4

実施例 2 において PVA-1 の代わりに、PVA-3 {重合度 2400、けん化度 88 モル%、(株)クラレ製 PVA-224} を用いた他は、実施例 2 と同様に乳化重合を行った。得られた水性エマルジョンの評価を併せて表 1 に示す。

#### 【0045】

##### 実施例 5

実施例 2 において PVA-1 の代わりに、PVA-4 (重合度 500、けん化度 80 モル%) を用いた他は、実施例 2 と同様に乳化重合を行った。得られた水性エマルジョンの評価を併せて表 1 に示す。

#### 【0046】

##### 実施例 6

実施例 2 において PVA-1 の代わりに、PVA-5 (重合度 500、けん化度 93 モル%) を用いた他は、実施例 2 と同様に乳化重合を行った。得られた水性エマルジョンの評価を併せて表 1 に示す。

#### 【0047】

##### 実施例 7

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水を750g、PVA-1を40g仕込み、95℃で完全に溶解した。60℃に冷却後、メタクリル酸メチル266g、アクリル酸ブチル266gを仕込み、120rpmで攪拌しながら窒素置換を行った。その後、塩化第一鉄0.0058g、亜硫酸水素ナトリウム(SHS)溶液10gを添加した。次に、過硫酸カリウム(KPS)水溶液50gを3時間かけて添加し、乳化重合を行った。過硫酸カリウムの添加開始から10分後に発熱が見られ、乳化重合の開始を確認した。その後、外温を50～55℃に保って重合を進めたところ、重合温度は56～65℃で推移した。過硫酸カリウム水溶液の添加終了後、1時間熟成し、重合反応を完結したのち冷却した。その結果、固形分濃度39.7%のエマルジョンを得た。得られた水性エマルジョンの評価を併せて表1に示す。

#### 【0048】

##### 実施例8

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水を750g、PVA-1を40g仕込み、95℃で完全に溶解した。60℃に冷却後、メタクリル酸メチル399g、アクリル酸ブチル133g、n-ドデシルメルカプタン2.6gを仕込み、120rpmで攪拌しながら窒素置換を行った。その後、塩化第一鉄0.0058g、L(+)酒石酸ナトリウムの10%水溶液25gを添加した。次に、過酸化水素の0.5%水溶液100gを3時間かけて添加し、乳化重合を行った。過酸化水素の添加開始から5分後に発熱が見られ、乳化重合の開始を確認した。その後、外温を50～55℃に保って重合を進めたところ、重合温度は58～62℃で推移し、操作性良く重合が進行した。過酸化水素水溶液の添加終了後、1時間熟成し、重合反応を完結したのち冷却した。その結果、固形分濃度39.8%のエマルジョンを得た。水性エマルジョンの評価を併せて表1に示す。

#### 【0049】

##### 比較例6

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた2リ

リットルガラス製重合容器に、イオン交換水を750 g、PVA-6（重合度500、けん化度88モル%、末端にメルカプト基 $1.5 \times 10^{-5}$ 当量/gを含有）を40 g、n-ドデシルメルカプタンを2.6 g仕込み、95℃で完全に溶解した。次に窒素置換を行い、120 rpmで攪拌しながら、60℃に調整した後、塩化第一鉄0.0058 g、L（+）酒石酸ナトリウムの10%水溶液25 gを添加した。その後、メタクリル酸メチル399 gとアクリル酸ブチル133 gの混合液を滴下ロートから2時間で連続的に添加、併せて0.5%過酸化水素水溶液100 gを3時間で連続的に添加を行った。添加後、1時間熟成を行った後、系を冷却していたところ、系がゲル化したため、試験を中止した。

### 【0050】

#### 実施例 9

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水を750 g、PVA-1を40 g仕込み、95℃で完全に溶解した。60℃に冷却後、メタクリル酸メチル133 g、アクリル酸ブチル399 g、n-ドデシルメルカプタン2.6 gを仕込み、120 rpmで攪拌しながら窒素置換を行った。その後、塩化第一鉄0.0058 g、L（+）酒石酸ナトリウムの10%水溶液25 gを添加した。次に、過酸化水素の0.5%水溶液100 gを3時間かけて添加し、乳化重合を行った。過酸化水素の添加開始から5分後に発熱が見られ、乳化重合の開始を確認した。その後、外温を50～55℃に保って重合を進めたところ、重合温度は58～62℃で推移し、操作性良く重合が進行した。過酸化水素水溶液の添加終了後、1時間熟成し、重合反応を完結したのち冷却した。その結果、固形分濃度39.7%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの評価を併せて表1に示す。

### 【0051】

#### 実施例 10

実施例2においてイカリ型攪拌翼の代わりに、3段パドル型攪拌翼を用いた他は、実施例2と同様に乳化重合を行い、安定にエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの評価を併せて表1に示す。

### 【0052】

## 比較例 7 (特開平 11-335490 号公報の手法)

PVA-1 の 40 g をイオン交換水 400 g に添加して、95℃ に加熱、溶解した水溶液を 20℃ に冷却し、メタクリル酸メチル 266 g およびアクリル酸ブチル 266 g からなる単量体混合物を混合、攪拌して、単量体乳化物を得た。別途、還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口、3 段パドル型攪拌翼を備えた 2 リットルガラス製重合容器に、イオン交換水 350 g およびエタノール 10 g を装入して温度を 80℃ に昇温し、80℃ を維持した状態で、過硫酸アンモニウム 0.5 g をイオン交換水 10 g に溶解した開始剤溶液を添加した。2 分後に重合容器に前記単量体乳化物の添加を開始し、4 時間かけて添加を終了した。添加終了後、さらに 2 時間攪拌を継続し、熟成を行った後、冷却してエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの評価を併せて表 1 に示す。

## 【0053】

## 比較例 8 (特開平 4-185606 号公報の手法)

温度計、イカリ型攪拌翼、還流冷却器、窒素吹き込み口および滴下ロートを備えた内容量 2 リットルの重合容器中で PVA-7 (重合度 100、けん化度 88 モル%) 80 g をイオン交換水 680 g に添加して、95℃ に加熱、攪拌して溶解し、その後 70℃ に冷却、窒素置換を行った。別の容器にメタクリル酸メチル 200 g、アクリル酸ブチル 200 g、アクリル酸 6 g を混合し、窒素置換を行った。0.5% 過硫酸カリウム水溶液 10 g と混合単量体の 40 g を重合容器に添加して初期重合を行い、ついで残りの混合単量体を 3 時間にわたって滴下した。その間、0.5% 過硫酸カリウム水溶液 15 g を同時に連続添加した。滴下終了後、さらに 1 時間熟成を行った後、冷却、10% アンモニア水で pH 7.5 に調整した。得られたエマルジョンの評価を併せて表 1 に示す。

## 【0054】

## 実施例 11

実施例 2 において PVA-1 の代わりに、PVA-8 (エチレン単位含有量 3 モル%、重合度 500、けん化度 93 モル%) を用いた他は、実施例 2 と同様に乳化重合を行った。得られた水性エマルジョンの評価を併せて表 1 に示す。

## 【0055】

## 実施例 12

実施例 2 において PVA-1 の代わりに、PVA-9 (1, 2-グリコール結合量 2.5 モル%、重合度 500、けん化度 88 モル%) を用いた他は、実施例 2 と同様に乳化重合を行った。得られた水性エマルジョンの評価を併せて表 1 に示す。

【0056】

## 実施例 13

実施例 2 において PVA-1 の代わりに、PVA-10 (エチレン単位含有量 2 モル%、1, 2-グリコール結合量 2.2 モル%、重合度 500、けん化度 88 モル%) を用いた他は、実施例 2 と同様に乳化重合を行った。得られたエマルジョンの評価を併せて表 1 に示す。

【0057】

## 比較例 9

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた 2 リットルガラス製重合容器に、イオン交換水を 750 g、PVA-1 を 40 g 仕込み、95℃で完全に溶解した。60℃に冷却後、酢酸ビニル 532 g を仕込み、120 rpm で攪拌しながら窒素置換を行った。その後、塩化第一鉄 0.0058 g、L (+) 酒石酸ナトリウムの 10% 水溶液 25 g を添加した。次に、過酸化水素の 0.5% 水溶液 100 g を 3 時間かけて添加し、乳化重合を行った。過酸化水素の添加開始から 5 分後に発熱が見られ、乳化重合の開始を確認した。その後、外温を 50~55℃に保って重合を進めたところ、重合温度は 58~62℃で推移した。過酸化水素水溶液の添加終了後、1 時間熟成し、重合反応を完結したのち冷却した。得られたエマルジョンの評価を併せて表 1 に示す

【0058】



【表1】

乳化重合条件										エマルジョン組成										エマルジョン評価結果									
PVA		DP	DH (モル%)	Et (モル%)	1,2-グリセロール (モル%)	添加方法	阻害体	フタル酸ジブチル (重量比)	単量体	移動剤 (初期一括)	鉄化合物 (初期一括)	過酸化剤 (連続添加)	還元剤 (初期一括)	重合温度 (°C)	重合安定性 (g)	皮膜強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	膨出 (%)	耐熱性 (°C)	機械的安定性 (%)	粒子径分布 a	皮膜透明性								
実施例1	PVA-1	500	88	-	1.6	初期一括	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	-	有り	HPO	TAS	58-62	0.5	145	8	22	0.2	0.5	○								
比較例1	PVA-1	500	88	-	1.6	初期一括	初期一括	50/50 (重量比)	連続	-	有り	HPO	TAS	乳化重合中にゲル化、エマルジョンを得られず															
比較例2	PVA-1	500	88	-	1.6	初期一括	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	-	なし	HPO	TAS	乳化重合が制御不可能、試験中止															
実施例2	PVA-1	500	88	-	1.6	初期一括	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	ナトリウムジシロキレート	有り	HPO	TAS	58-62	0.1	165	5	17	0.1	0.9	○								
比較例3	PVA-1	500	88	-	1.6	初期一括	初期一括	50/50 (重量比)	連続	ナトリウムジシロキレート	有り	HPO	TAS	乳化重合中にゲル化、エマルジョンを得られず															
比較例4	PVA-1	500	88	-	1.6	初期一括	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	ナトリウムジシロキレート	なし	HPO	TAS	乳化重合が制御不可能、試験中止															
実施例3	PVA-2	1000	88	-	1.6	初期一括	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	ナトリウムジシロキレート	有り	HPO	TAS	58-62	0.3	165	6	19	0.2	0.8	○								
比較例5	PVA-2	1000	88	-	1.6	初期一括	初期一括	50/50 (重量比)	連続	ナトリウムジシロキレート	有り	HPO	TAS	乳化重合中にゲル化、エマルジョンを得られず															
実施例4	PVA-3	2400	88	-	1.6	初期一括	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	ナトリウムジシロキレート	有り	HPO	TAS	58-62	1	160	7	25	0.25	0.6	○								
実施例5	PVA-4	500	80	-	1.6	初期一括	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	ナトリウムジシロキレート	有り	HPO	TAS	58-62	0.1	150	7	20	0.1	0.8	○								
実施例6	PVA-5	500	83	-	1.6	初期一括	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	ナトリウムジシロキレート	有り	HPO	TAS	58-62	0.3	150	6	19	0.25	0.6	○								
実施例7	PVA-1	500	88	-	1.6	初期一括	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	-	有り	KPS	SHS	68-65	0.7	130	9	28	0.3	0.8	○								
実施例8	PVA-1	500	88	-	1.6	初期一括	初期一括	25/75 (重量比)	初期一括	ナトリウムジシロキレート	有り	HPO	TAS	58-62	0.3	150	8	22	0.2	0.8	○								
比較例6	PVA-6	500	88	-	1.6	初期一括	初期一括	25/75 (重量比)	連続	ナトリウムジシロキレート	有り	HPO	TAS	重合終了後、冷却中にゲル化															
実施例9	PVA-1	500	88	-	1.6	初期一括	初期一括	75/25 (重量比)	初期一括	ナトリウムジシロキレート	有り	HPO	TAS	58-62	0.3	150	7	20	0.2	0.8	○								
実施例10	PVA-1	500	88	-	1.6	初期一括	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	ナトリウムジシロキレート	有り	HPO	TAS	58-62	0.1	155	5	17	0.1	0.7	○								
比較例7	PVA-1	500	88	-	1.6	初期一括	初期一括	50/50 (重量比)	連続	イソノール	なし	APS	-	75-85	1.2	120	15	33	1.5	0.08	△								
比較例8	PVA-7	100	88	-	1.6	初期一括	初期一括	50/50 (重量比)	連続	-	なし	KPS	-	65-75	1.3	80	22	40	2	0.05	×								
実施例11	PVA-8	500	93	3	1.5	初期一括	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	ナトリウムジシロキレート	有り	HPO	TAS	58-62	0.2	160	4	16	0.2	0.6	○								
実施例12	PVA-9	500	88	-	2.5	初期一括	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	ナトリウムジシロキレート	有り	HPO	TAS	58-62	0.05	160	5	18	0.05	0.9	○								
実施例13	PVA-10	500	88	2	2.2	初期一括	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	ナトリウムジシロキレート	有り	HPO	TAS	58-62	0.07	165	4	18	0.08	0.9	○								
比較例9	PVA-1	500	88	-	1.6	初期一括	酢酸ビニル	初期一括	初期一括	-	有り	HPO	TAS	58-62	0.05	150	70	60	0.2	0.2	△								

APC: 過酸化水素、KPS: 過酸化カリウム、APS: 過酸化アンモニウム、TAS: 1-(+)-酒石酸ナトリウム、SHS: 亜硫酸水素ナトリウム

HPO:過酸化水素、KPS:過硫酸カリウム、APS:過硫酸アンモニウム、TAS:(+)酒石酸ナトリウム、SHS:過硫酸水素ナトリウム

【0059】

## 【発明の効果】

本発明の（メタ）アクリル樹脂系エマルジョンは、皮膜強度、機械的安定性、皮膜透明性に優れ、さらには耐アルカリ性に優れるため、建築用塗料、紙用の塗工剤、コーティング剤などとして広範に用いられる。

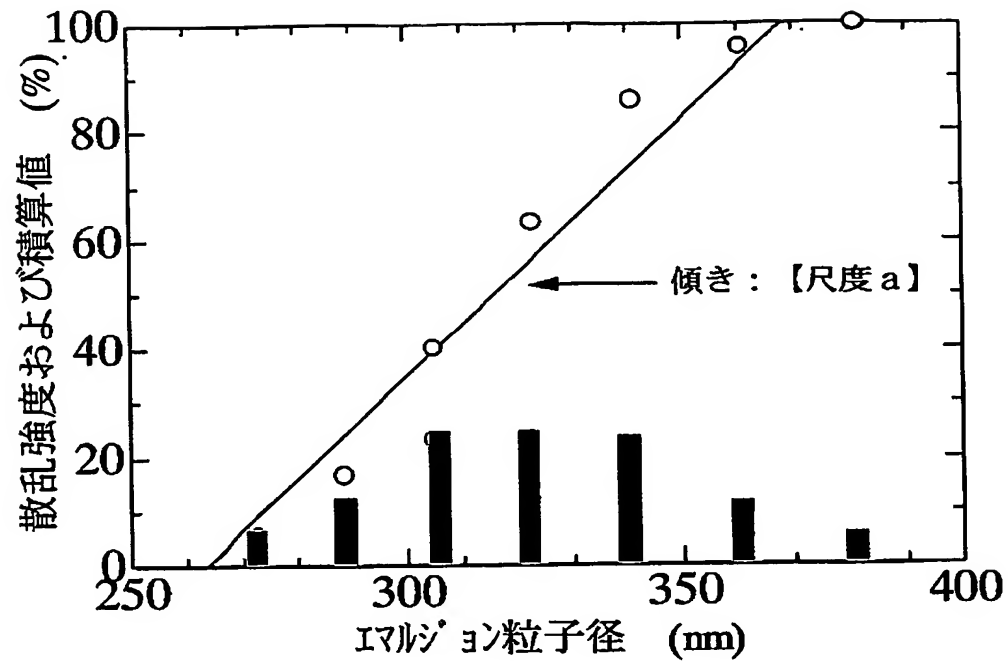
## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

エマルジョンの粒子径および散乱強度を動的光散乱法により測定した結果である。棒線グラフは、横軸はエマルジョンの粒子径を示し、縦軸はエマルジョンの散乱強度を示す。また、直線グラフは、横軸はエマルジョンの粒子径を示し、縦軸はエマルジョンの散乱強度の積算値を示す。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 機械的安定性、皮膜透明性、皮膜強度、耐アルカリ性に優れる（メタ）アクリル樹脂系エマルジョン、および乳化（共）重合の安定性、重合の操作性にも顕著に優れる（メタ）アクリル樹脂系エマルジョンの製造方法を提供すること。

【解決手段】 けん化度 70 モル%以上のビニルアルコール系重合体を分散剤とし、アクリル酸エステル系単量体単位およびメタクリル酸エステル系単量体単位から選ばれる少なくとも一種の単量体単位からなる重合体を分散質とし、エマルジョン粒子径分布幅を示す〔尺度 a〕が 0.1 以上である（メタ）アクリル樹脂系エマルジョン。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 3 7 9 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 8 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地

氏 名

株式会社クラレ